

3 FEB 2003

PCT/JP 03/05362

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

25.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年11月15日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-332190

[ST.10/C]:

[JP2002-332190]

REC'D 11 JUL 2003

WIPO

PCT

出 願 人

Applicant(s):

日揮株式会社
東京電力株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

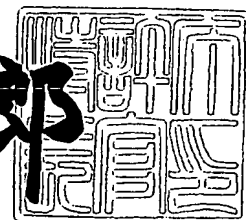
**CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT**

**CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT**

2003年 6月26日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3042129

【書類名】	特許願
【整理番号】	J98704B1
【提出日】	平成14年11月15日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	C10B 53/02
【発明の名称】	バイオマスの改質方法及び改質バイオマス
【請求項の数】	10
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県横浜市西区みなとみらい 2 - 3 - 1 日揮株式会社内
【氏名】	須山 千秋
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県横浜市西区みなとみらい 2 - 3 - 1 日揮株式会社内
【氏名】	徳田 慎一
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県横浜市西区みなとみらい 2 - 3 - 1 日揮株式会社内
【氏名】	鶴井 雅夫
【発明者】	
【住所又は居所】	茨城県東茨城郡大洗町成田町 2 2 0 5 日揮株式会社技術研究所内
【氏名】	須藤 良孝
【発明者】	
【住所又は居所】	茨城県東茨城郡大洗町成田町 2 2 0 5 日揮株式会社技術研究所内
【氏名】	田村 広司
【発明者】	
【住所又は居所】	茨城県東茨城郡大洗町成田町 2 2 0 5 日揮株式会社

技術研究所内

【氏名】 片桐 務

【特許出願人】

【識別番号】 000004411

【氏名又は名称】 日揮株式会社

【代理人】

【識別番号】 100064908

【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100108578

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100107836

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453

【弁理士】

【氏名又は名称】 村山 靖彦

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-234987

【出願日】 平成14年 8月12日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708852

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 バイオマスの改質方法及び改質バイオマス

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素／炭素原子比が0.5以上のセルロース系バイオマスを、水の存在下、飽和蒸気圧以上の庄力で改質処理して、前記バイオマスの酸素／炭素原子比を0.38以下にする改質工程、

改質工程で得られた改質反応物を固形成分と液体成分に分離する分離工程、
を有することを特徴とするバイオマスの改質方法。

【請求項2】 改質処理が、温度250～380℃、時間5～120分で実施されることを特徴とする請求項1記載のバイオマスの改質方法。

【請求項3】 セルロース系バイオマスが植物系バイオマスである請求項1または2記載のバイオマスの改質方法。

【請求項4】 改質処理後のバイオマスの酸素／炭素原子比が0.3以下であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載のバイオマスの改質方法。

【請求項5】 セルロース系バイオマスがあらかじめ破碎され、水スラリーの状態に改質されることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載のバイオマスの改質方法。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれか1項に記載の改質方法で改質されてなる改質バイオマス。

【請求項7】 発熱量が27MJ/kg (6450kcal/kg)以上であることを特徴とする請求項6記載の改質バイオマス。

【請求項8】 揮発分が50%以上であることを特徴とする請求項6または7記載の改質バイオマス。

【請求項9】 請求項6ないし8のいずれか1項に記載の改質バイオマスを、完全燃焼に必要な酸素の25～40%の酸素量と必要量の水蒸気とを含むガス化剤の存在下、ガス化温度800～1300℃、ガス化圧力0.1～10MPaでガス化処理することを特長とする改質バイオマスのガス化方法。

【請求項10】 請求項9に記載の方法で得られる、水素と一酸化炭素を主

成分とする改質バイオマスガス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セルロース系バイオマスの改質方法及び改質バイオマスに関する。

【0002】

【従来の技術】

石炭等の固体燃料は粉体化し、水と添加剤を加えてスラリー化すると、ハンドリングが容易となるので注目されている。

スラリー化燃料としては、その取り扱い性等から、1,500cP以下（回転粘度計、25℃、シアレート100[1/sec]の値、以下同様）であることが要望され、特に、近年、より大きい発熱量、燃焼効率等が求められていることから、発熱量16.5MJ/kg（4,000kcal/kg）以上であることが要望されている。

一方、化石燃料大量消費による炭酸ガス排出量の増加は、地球温暖化の大きな要因となっており、炭酸ガス排出量の削減を迫られている。

木材等をはじめとしたバイオマスは、炭酸ガス排出ゼロと見なされる非化石自然エネルギーであり、灰分、硫黄分が極めて少ないため、燃焼設備の建設コストが低減可能である。

又、間伐材、木材加工木屑、街路樹剪定材、バガス、稲わら、古紙等は多くが利用されずに廃棄あるいは有料で処分されている状況にあり、これらを燃料にできれば未利用有機性資源の有効利用となる。

しかし上記未利用有機資源は種々の形状の固体であり、これを石炭におけるように液化、あるいはスラリー化できれば利用範囲が大幅に広がることが期待される。

【0003】

このような観点から、1990年の第15回石炭スラリー会議で、ノースダコタ大学エネルギー・環境研究センターから、木材を熱水処理することによりスラリー燃料を得たことが報告されている。

さらに、これらのバイオマス起源の未利用有機資源を部分酸化反応でガス化することにより、ガス燃料または合成ガスとして化学原料用として用いることも検討されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、ノースダコタ大学から報告されたスラリーの固形分濃度は最大48質量%弱程度しかなく、これ以上の濃度ではスラリー化できないものであった。

即ち、固形分濃度が48質量%弱程度であると、このスラリーの発熱量は3,400 kcal/kg程度でしかなく、発熱量向上のため、固形分濃度をそれ以上高めようすると固体状になり、スラリーとしての取り扱いができなくなってしまうものであった。

また、このバイオマスを直接ガス化する場合には、反応温度を800℃以下とすると、タール、すす、チャーの発生量が多くなり、ガス化炉の運転が困難になるため、部分酸化の反応温度を800℃以上の高温に維持する必要があるとされていた。

この部分酸化の反応温度を800℃以上の高温に維持するために酸素供給量を多くすると冷却ガス効率が低下するとともに、目的とする生成ガス中の有効成分である H_2 、COの純度が低くなる問題点があった。

また、酸素原料バイオマスを粉砕してチップ化して供給する際に一定以下の小片化は不可能でありそのため、ガス化反応を加圧系で実施することが困難であること、また、酸素による部分酸化反応の速度が遅くなる問題点があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者等はこのような状況に鑑み、鋭意検討した結果、本来酸素/炭素原子比が0.5以上であるセルロース系バイオマスを原料として、その酸素/炭素原子比を0.38以下にするように改質すると、改質反応物の固体成分の発熱量が25.1 MJ/kg (6,000 kcal/kg) 以上と、高発熱量で、重油代替燃料として使用可能な高濃度バイオマス水スラリーにし得るバイオマスとなることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明の要旨は、酸素／炭素原子比が0.5以上のセルロース系バイオマス、水の存在下、飽和蒸気圧以上の圧力で改質処理して、前記バイオマスの酸素／炭素原子比を0.38以下にする改質工程、

改質工程で得られた改質反応物を固形成分と液体成分に分離する分離工程、を有するバイオマスの改質方法にあり、

さらに、上記改質方法で改質されてなる改質バイオマスにある。

さらに、本発明の要旨は、前記改質バイオマス、完全燃焼に必要な酸素の25～40%の酸素量と必要量の水蒸気とを含むガス化剤の存在下、ガス化温度800～1300℃、ガス化圧力0.1～10MPa以上でガス化処理することを特長とする改質バイオマスのガス化方法にあり、上記ガス化方法で得られる、水素と一酸化炭素を主成分とする改質バイオマスガスにある。

本発明において、ガス化処理とは、ガス化剤として酸素と水蒸気を用い、酸素の供給量を完全燃焼に必要な量の約1/4～1/2.5程度として、部分酸化によってガス化を行うことをいう。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明のバイオマスの改質方法において、用いられるセルロース系バイオマス原料としては稲わら、麦わら、バガス等の草類からのバイオマス；竹、笹、牛蒡など；間伐材、おがくず、チップ、端材などの木材加工木屑、街路樹剪定材、木質建築廃材、樹皮、流木等の木質系バイオマス；等の植物系バイオマス、および古紙等のセルロース製品からのバイオマス等を例示でき、セルロースを原料として使用可能な程度含むものであれば、汚泥、畜糞、農業廃棄物、都市ゴミ等も用いることができる。

これらのバイオマスは原料中の酸素／炭素原子比は、いずれも0.5以上であり、例えば、杉は0.620、松は0.632、アカシアは0.644、竹は0.693、牛蒡は0.949である。ちなみに、石炭はその種類によって異なるが、0.1～0.3である。

この酸素／炭素原子比は乾燥した対象物の質量分析により測定して得られる値であり、植物の種類により若干の差異はあるものの、ほぼ一定の値となっている

【0007】

改質工程にかけられるセルロース系バイオマス原料は、あらかじめ破碎されて、例えば50mm以下、より好ましくは5mm以下、さらに好ましくは1mm以下になっていることが好ましく、水等の水性媒体でスラリー化された状態で改質工程にかけられることが好ましい。

【0008】

本発明のバイオマスの改質方法において、改質工程は、セルロース系バイオマス原料の酸素／炭素原子比を減少させて、燃料としての発熱量を向上させる工程であり、水の存在下、飽和蒸気圧以上の圧力で所定時間所定の温度範囲におくことにより酸素／炭素原子比が0.5以上のセルロース系バイオマスとその酸素／炭素原子比が0.38以下になるように改質処理を行う。

セルロース系バイオマス原料に添加する水の量は、セルロース系バイオマス原料が元々含有する水分量によっても異なるが、セルロース系バイオマス原料に対して質量（ドライベース）で、1～20倍程度加えるのが好ましく、5～15倍程度とするのがより好ましい。

この水としては、後述の分離工程において、改質反応物から分離された液体を循環使用してもよい。

改質工程における処理温度は250～380℃であることが好ましく、270～350℃であることがより好ましい。

操作圧力としては、水の飽和蒸気圧より0.5～5MPa高くするのが好ましく、1～3MPa高くするのがより好ましい。

【0009】

改質工程における処理時間は特に限定されるものではないが、5分～120分であることが好ましく、10～60分であることがより好ましい。

この処理時間は処理温度とのかねあいであり、処理温度が高ければ短い処理時間とすることができ、処理温度が低ければ処理時間をより長くとればよい。

改質工程は、オートクレーブなどを用いたバッチ処理であってもよく、1つ又は2以上の反応帯域からなる連続式反応装置であってもよい。

改質工程においては、上記温度範囲に保ち、装置内では加圧熱水で保持されている条件が必要であり、かつ冷却して常圧に戻す落圧システムが必要である。

【0010】

改質工程により得られる改質反応物は、分離工程において、固体成分と液体成分とに分離される。本発明の分離工程では、固体成分を液体成分から分離するのみでなく、水分含有量が多い場合には必要に応じて実施する加熱乾燥等の乾燥も含む。

分離工程により、固体成分が改質バイオマスのケーキとして得られる。このケーキは、固形分濃度が50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましい。

分離工程で分離された液体成分は、改質工程に用いる水として戻してもよい。

分離工程における固体成分と液体成分の分離は、葉状濾過器、フィルタープレス、圧搾機、遠心ろ過機、遠心分離機など通常分離に用いられるものであればどのような装置を用いてもよい。

この分離は取り扱える範囲であれば高温の状態で行ってもよく、常温で行ってもよい。

【0011】

本発明の改質工程は、得られる改質反応物の酸素／炭素原子比が0.38以下、好ましくは0.3以下となるように上記の改質温度、圧力、時間等の条件を適宜に選択して実施される。この酸素／炭素原子比の下限は改質工程で与えられるエネルギー効率を考慮し、0.1程度である。

この酸素／炭素原子比は、木材を炭化して得られる木炭製造に比較して述べるならば、木炭では木材を400～1000℃で蒸し焼きにより高温で熱分解し、炭素含有率は90%以上であり、酸素分は殆ど0とするものであるが、本発明においては、水の存在下に上記蒸し焼きより低温高圧で改質処理し、部分的に脱酸素するマイルドな熱分解処理によって酸素／炭素原子比を0.38以下とするものである。

また、原料木材を100とすると、木炭の回収重量は10～25程度であるが、本発明の改質反応物の回収重量は40以上と、燃料回収率としても効率的であ

る。

そして、上記の酸素／炭素原子比を0.38以下となるように改質処理した後の分離工程で得られる改質反応物の固体成分は、乾燥物ベースでその発熱量は27MJ/kg以上となる。この乾燥物ベースで27MJ/kg以上の改質生成物は、後述する水スラリー化した場合においてスラリー燃料としてその発熱量が16.5MJ/kg以上(4,000kcal/kg以上)の高品質な燃料となるものである。すなわち、改質生成物の粉碎が容易で水との親和性も良好で高密度の水スラリー燃料となる改質バイオマスとすることができる。この改質バイオマスは、上記スラリー燃料化の他、固体分を直接燃焼しても、石炭等の既存の燃料と混合してボイラーで燃焼し、高熱量燃料として利用可能であることはもちろんである。

また、改質バイオマスの揮発分は50%以上であることが好ましい。ここで、揮発分とは、JIS M8812に準じて測定される値であり、空気との接触を断って、900℃で7分間、試料を加熱したときの質量減少率から水分を差し引いた値である。この揮発分の値が大きいほど、燃焼性が良好になる。

【0012】

この改質バイオマスは、例えば、これに添加剤を加え、必要に応じて水を加えて粉碎、混練することにより、例えば固形分50質量%以上、好ましくは55質量%以上、より好ましくは60質量%以上の高濃度で、かつ、パイプ輸送が可能な程度の低粘度スラリーとすることができる。

【0013】

スラリー化のために改質バイオマスに添加する添加剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系の界面活性剤などを単独で、または組み合わせて用いられ、得られた粉碎固形物の性状に合わせて適宜選択される。

【0014】

アニオン系界面活性剤としては、アルキル硫酸エステル塩、高級アルコール硫酸エステル塩、ノニオンエーテル硫酸エステル塩、オレフィン硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル(アルキルフェノール)硫酸エステル塩、アルキルアリルスルホン酸塩、二塩基酸エステルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホ

ン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、アシルザルコシネート等が使用され、カチオン系界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アミン塩、アルキルピリジニウム硫酸塩などが使用される。

【0015】

ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ソルピタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルピタン脂肪酸エステル、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、脂肪族アルコールポリオキシエチレンエーテル、多価アルコール脂肪酸エステル、脂肪酸のエタノールアמיד等が用いられ、両性界面活性剤としては、アルキルベタイン等が使用される。

【0016】

この添加剤の正味成分量は固形成分に対して1.0質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以下であることがより好ましい。

この添加剤の添加にあたって、水をも添加する場合は、添加剤が所定量になるように添加剤を水に添加し、水と添加剤の混合物を固形成分と混練してもよく、水と固形成分と、添加剤を同時に混合して混練してもよい。

【0017】

改質バイオマスの粉碎にあたっては、改質バイオマスの平均粒径が $30\mu\text{m}$ 以下になるように粉碎することが好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $15\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

この平均粒径は、マイクロトラック（FSA型、日機装社製）で測定して得られる平均粒径を指す。

粉碎手段としては、ボールミル、ロッドミル、ハンマーミル円盤摩砕式粉碎器、流体エネルギーミル、あるいはこれらの2種以上の組み合わせ等を用いることができる。

粉碎は、乾式粉碎でも湿式粉碎でもよいが、エネルギー効率の観点から湿式粉

砕が望ましい。

粉碎は、1段でも多段でもよい。多段の場合、1段目の粉碎で得られた粉碎物を一定粒径で篩別し、篩上の粗大粒子を再粉碎するクローズシステムでもよい。

【0018】

次いでこれを混練すると、バイオマス水スラリーが得られる。

混練機としては、種々のタイプが適用可能であるが、攪拌力の強いタイプがより望ましい。

粉碎工程と混練工程は、上述のように、粉碎工程で固形分を粉碎し、粉碎された固形物を混練工程に投入してもよく、粉碎工程と混練工程を同時に行ってもよい。

混練によるバイオマスの水スラリー化にあたっては、所望のバイオマス水スラリーの固形分濃度より固形分濃度が高い改質粉碎バイオマスを用い、この改質粉碎バイオマスを混練しながら徐々に添加剤含有水または添加剤と水を少量ずつ加え、粘度が急激に低下したところで水の添加を停止すると、改質バイオマスを過度に水で希釈することがないので好ましい。

【0019】

上記のようにして得られるバイオマス水スラリーは、高固形分濃度で、重油や石炭の代替燃料として十分な熱量を有するものであり、パイプ輸送が可能な粘度のスラリーとなる。

また、改質バイオマスは飽和蒸気圧以上の圧力で酸素／炭素原子比を0.38以下となるように改質処理されているので、有害な細菌を含まず、かつ、多孔質化しているので、土中に混合したとき、有用土壌細菌の繁殖場所になったり、土中の有害成分の吸着を行うことから、土壌改良剤としても有用であり、吸着剤としても使用可能である。

さらに、このバイオマス水スラリーは従来有効利用されていなかった間伐材、おがくず、チップ、端材などの木材加工木屑、街路樹剪定材、木質建築廃材、樹皮、流木等の木質系バイオマス；稲わら、麦わら、パガス等の草類からのバイオマス；古紙等のセルロース製品からのバイオマスを原料とするので、資源の有効利用にもなり、炭酸ガス排出ゼロと見なされる非化石自然エネルギーであり、炭

酸ガスの増加などの環境問題に対する有効な対策の一つとなる。また、灰分、硫黄分が極めて少ないため、燃料設備の建設コストが低減可能となる。

【0020】

次に、本発明のガス化方法につき説明する。

上記で得られた改質バイオマスをガス化する際のガス化剤は酸素と水蒸気を用いる。酸素の量は完全燃焼に必要な量の約 $1/4 \sim 1/2.5$ である。このガス化に必要な酸素量はガス化温度と相関があり、ナマのバイオマスに比較し、少量の酸素で設定のガス化温度を達成することができる。

ガス化温度は、ガス化がおこる温度であれば制限はないが、本発明においては、タールやすすの発生を抑えるために、ガス化温度を $800 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $800 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ とすることができる。

ガス化圧力は、特に制限はないが、 $0.1 \sim 10\text{MPa}$ とすることができる。特に後段の生成ガスの処理を考慮し、 $0.5 \sim 10\text{MPa}$ の高圧でガス化することが容易にできる。

ガス化剤として上記酸素と水蒸気を必須としたが、酸素は空気でもよい。

水蒸気の量は、

$$\frac{(\text{供給酸素}/2 + \text{供給水蒸気中の酸素} + \text{原料中の酸素})}{(\text{原料中の炭素})} [\text{mol/mol}] = 2.0 \sim 6.0$$
 となるよう供給することが好ましい。

その他、二酸化炭素などの他のガス化剤を必要に応じて用いることもできる。

ガス化に用いる改質物は、乾燥したものでも、含水したものでも、水とスラリー化したものでもよい。また、改質物の粉やスラリーに石炭粉を混合したものをを用いてもよい。

バイオマス改質物は、生のバイオマスに比べ、粉碎が容易であり、高圧化してガス化反応器への供給が可能になるので、高圧のガス化生成物を得るのに好ましい態様となる。

【0021】

ガス化にあたって、バイオマスを改質処理したものを用いることにより、生のままのバイオマスに比べて直接酸化する際の酸素供給量を減少させることができ、冷却ガス効率を向上させ、さらに得られるガス化生成物中の有効成分である H

2.、CO純度を上げることができる。また、粉碎小片化が確実にできるので部分酸化反応による直接ガス化を効率的に実施でき、ガス化反応を容易に高圧で処理することを可能にする。

また、木材などのバイオマスのガス化は通常は800℃程度の低温でガス化可能であるが、タールやカーボン析出によりガス化率は低下したり、運転上のトラブルが発生すると言われている。（文献：社団法人 日本エネルギー学会編 バイオマスハンドブック2002年、p-95）これに対して、本発明のガス化方法では、タールやカーボンの析出がなく、上述のような効率低下や運転上のトラブルの問題がない。

【0022】

【実施例】

（実施例1）

木材として、乾燥した杉を粒径1mm以下に破碎したもの1,000gに水9,000gを加え、攪拌混合したスラリーをポンプで15MPaに昇圧し、内径8mmの余熱部、改質部、冷却部を有する電気加熱反応装置に導き、改質部で温度300℃、滞留時間30分で改質し、冷却部で90℃まで冷却した後、常圧に開放した。

こうして得られたスラリーをヌッチェでろ過し、得られた固形成分を乾燥して黒色の粉体420gを得た。

ここで、乾燥とは、105℃で10時間処理し、処理物中の水分を2質量%以下に除去する操作をいう。

この乾燥粉体の元素組成をヤナコ社製CHNコーダーにより求めたところ、酸素／炭素原子比は0.258で、高位発熱量（燃焼時の発熱量で、発生したH₂Oの凝縮熱も含む発熱量）は29.9MJ/kg（7,150kcal/kg）、揮発分は60%であった。なお、原料の杉の酸素／炭素原子比は0.620、高位発熱量は20.0MJ/kg（4,780kcal/kg）、揮発分は85%であった。

【0023】

この黒色粉体50gを1リットルボールミルで30時間かけて粉碎し、40g

の微細粉を回収した。この微細粉につき、マイクロトラック（F S A 型、日機装社製）で粒径分布を測定したところ、平均粒径が $8.2 \mu\text{m}$ であった。

この微細粉 40g を混練しながらこれに界面活性剤（N S F、第一工業製薬社製） 2 質量％含有する水を徐々に添加し、スラリー粘度が急激に小さくなったところで水の添加を終了して、高粘性のスラリーを得た。このスラリーの固形分濃度は 67 質量％であり、粘度は 770cP であった。

このバイオマス水スラリーを液滴の燃焼過程を観察する燃焼試験炉の燃料として使用したところ、重油代替燃料として充分使用に耐えるものであることがわかった。また、灰分が 1% 以下であり、硫黄分を含まない点で、重油より優れていた。

【0024】

（実施例 2）

実施例 1 と同様の原料、装置を用い、ポンプでの昇圧を 9MPa 、改質部の温度を 270°C とした以外は実施例 1 と同様にして原料を改質し、ろ過、乾燥して黒色粉体を得た。得られた黒色粉体の酸素／炭素原子比は 0.262 で、高位発熱量は 29.8MJ/kg ($7,120\text{kcal/kg}$)、揮発分は 60% であった。

【0025】

（実施例 3）

実施例 1 と同様の原料、装置を用い、ポンプでの昇圧を 7MPa 、改質部の温度を 250°C とした以外は実施例 1 と同様にして原料を改質し、ろ過、乾燥して黒色粉体を得た。得られた黒色粉体の酸素／炭素原子比は 0.376 で、高位発熱量は 27.0MJ/kg ($6,450\text{kcal/kg}$)、揮発分は 68% であった。

【0026】

（実施例 4）

実施例 1 と同様の原料、装置を用い、改質部の滞在時間を 5 分とした以外は実施例 1 と同様にして原料を改質し、ろ過、乾燥して黒色粉体を得た。得られた黒色粉体の酸素／炭素原子比は 0.260 で、高位発熱量は 29.7MJ/kg (

7, 100 kcal/kg)、揮発分は74%であった。

【0027】

(実施例5)

原料として、杉の代わりに同様に乾燥して破碎したアカシアマンギウム(酸素/炭素原子比: 0.644、高位発熱量: 21.0 MJ/kg (5, 020 kcal/kg)、揮発分: 84%)を用いた以外は実施例1と同様にして、黒色粉体を得た。得られた黒色粉体の酸素/炭素原子比は0.243で、高位発熱量は30.0 MJ/kg (7, 170 kcal/kg)、揮発分は60%であった。

【0028】

(実施例6)

原料として、杉の代わりに同様に乾燥して破碎した松(酸素/炭素原子比: 0.632、高位発熱量: 21.0 MJ/kg (5, 010 kcal/kg)、揮発分: 84%)を用い、ポンプでの昇圧を10 MPa、改質部の温度を270℃とした以外は実施例1と同様にして、黒色粉体を得た。得られた黒色粉体の酸素/炭素原子比は0.230で、高位発熱量は30.6 MJ/kg (7, 300 kcal/kg)、揮発分は62%であった。

【0029】

(実施例7)

原料として、杉の代わりに同様に乾燥して破碎した竹(酸素/炭素原子比: 0.632、高位発熱量: 22.0 MJ/kg (5, 250 kcal/kg)、揮発分: 83%)を用いた以外は実施例1と同様にして、黒色粉体を得た。得られた黒色粉体の酸素/炭素原子比は0.216で、高位発熱量は30.9 MJ/kg (7, 380 kcal/kg)、揮発分は61%であった。

【0030】

(実施例8)

原料として、杉の代わりに同様に乾燥して破碎した牛蒡(酸素/炭素原子比: 0.949、高位発熱量: 19.9 MJ/kg (4, 760 kcal/kg)、揮発分: 86%)を用いた以外は実施例1と同様にして、黒色粉体を得た。得ら

れた黒色粉体の酸素／炭素原子比は0.268で、高位発熱量は29.6MJ/kg (7,070kcal/kg)、揮発分は59%であった。

【0031】

(比較例1)

実施例1と同様の原料、装置を用い、ポンプでの昇圧を5MPa、改質部の温度を230℃とした以外は実施例1と同様にして原料を改質し、ろ過、乾燥して濃い茶褐色の粉体を得た。得られた粉体の酸素／炭素原子比は0.496で、高位発熱量は23.9MJ/kg (5,700kcal/kg)、揮発分は74%であった。

【0032】

(比較例2)

実施例1と同様の原料、装置を用い、ポンプでの昇圧を3MPa、改質部の温度を200℃とした以外は実施例1と同様にして原料を改質し、ろ過、乾燥して茶褐色の粉体を得た。得られた茶褐色粉体の酸素／炭素原子比は0.615で、高位発熱量は20.1MJ/kg (4,800kcal/kg)、揮発分は84%であった。

【0033】

(実施例9)

実施例1の改質処理で得られた乾燥黒色粉体（酸素／炭素原子比：0.258、高位発熱量：29.9MJ/kg）を1,466kg/hrで供給して、酸素吹きによるガス化反応について、ガス化反応器温度を1,100℃とするために必要な酸素量およびそのときのガス組成をシミュレーション計算により求めた。

なお、スチームは

(供給酸素/2 + 供給スチーム + 原料中の酸素) / (原料中の炭素)

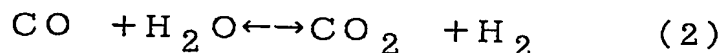
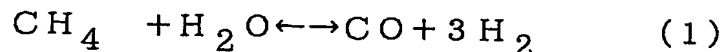
= 4.0 [mol/mol]

となるよう供給した。

その結果を表1に示す。必要酸素量は28.1kg-mol/hrであり、生成ガス中の(CO+H₂)量は、130.2kg-mol/hrで、乾燥ガス基準の(CO+H₂)ガス濃度は84.1%であった。また、冷ガス効率は、8

4. 9%であった。

このシミュレーション結果は、生成ガス組成を、下記(1)式と(2)式の可逆反応式において、熱力学的に平衡となるように求めたものである



実装置を組んで試験を行った結果もこのシミュレーション計算結果とほぼ一致していることを確認している。また、ガス化を約1100℃で行っているので、カーボンやタールの発生が少ないので無いものとした。

【0034】

(比較例3)

乾燥した杉(酸素/炭素原子比は0.620、高位発熱量は20.0MJ/kg)を2,340kg/hrで供給して、酸素吹きによるガス化反応について、ガス化反応器温度を1,100℃とするために必要な酸素量およびそのときのガス組成をシミュレーション計算により求めた。

なお、スチームは

$$\begin{aligned} & (\text{供給酸素}/2 + \text{供給スチーム} + \text{原料中の酸素}) / (\text{原料中の炭素}) \\ & = 4.0 [\text{mol/mol}] \end{aligned}$$

となるよう供給した。

なお、原料量を2,340kg/hrとしたのは、生成ガス中の有効成分である(CO+H₂)の生成量を実施例-9と同じとなるようにしたためである。

その結果を表1に示す。必要酸素量は39.7kg-mol/hr必要であり、生成ガス中の(CO+H₂)量は、130.2kg-mol/hrで実施例9と同量であるが、乾燥ガス基準の(CO+H₂)ガス濃度は77.8%と低く、また、冷ガス効率、79.3%と低いものであった。

【0035】

【表 1】

	実施例 9	比較例 3
原料	乾燥改質物	乾燥した杉
条件の設定	C=100kgmol (原子 mol)	(CO+H ₂)の生成量を 実施例 9 と同じとし、 1100℃とする O ₂ 量 を算出
原料供給量 [kg/hr]	1 4 6 6	2 3 4 8
原料発熱量 HHV [kcal/kg]	7 1 5 0	4 7 3 0
酸素供給量 [kg-mol/hr]	2 8 . 1	3 9 . 7
完全燃焼に必要な酸素 量に対する比率 [%]	2 6 . 5	2 9 . 1
スチーム供給量 [kg-mol/hr]	8 9 . 6	7 9 . 1
ガス化圧力 [MPa]	7 0	7 0
ガス化温度(算出) [℃]	1 1 0 5	1 1 0 2
生成ガス量 [kg-mol/hr]		
CO	6 0 . 9	6 2 . 9
H ₂	6 9 . 3	6 7 . 3
CO ₂	2 4 . 0	3 6 . 7
H ₂ O	5 8 . 9	8 4 . 4
CH ₄	0 . 7	0 . 4
冷ガス効率*) [%]	8 4 . 9	7 9 . 3

*) 冷ガス効率＝生成ガス中に含まれる可燃ガスの HHV / ガス化原料の HHV
HHV : high heating value (高位発熱量)

【0036】

酸素吹き込みガス化方法は、酸素の使用量とその経済性に大きく影響するが、実施例 9 と比較例 3 の比較から、原料として改質物を用いると、生のバイオマスを用いた場合に比べ、酸素供給量を減らせ、冷却ガス効率を向上させることができることがわかる。また、生成ガス中の有効成分の純度を上げることができる。

【0037】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明の改質バイオマスは、これから容易に高固形分濃度で、重油や石炭の代替燃料として十分な熱量を有し、パイプ輸送が可能な粘度のバイオマス水スラリーを得ることができるし、そのまま石炭と同様の固形燃料として使用できる。また、土壌改良剤、吸着剤としても活用可能である。

さらに、このバイオマス水スラリーは従来有効利用されていなかった間伐材、

おがくず、チップ、端材などの木材加工木屑、街路樹剪定材、木質建築廃材、樹皮、流木等の木質系バイオマス；稲わら、麦わら、バガス等の草類からのバイオマス；古紙等のセルロース製品からのバイオマスを原料とするので、資源の有効利用にもなり、炭酸ガス排出ゼロと見なされる非化石自然エネルギーであり、炭酸ガスの増加などの環境問題に対する有効な対策の一つとなる。また、灰分、硫黄分が極めて少ないため、燃焼設備の建設コストが低減可能となる。

また、本発明のバイオマス水スラリーの製造方法によれば、上記の従来有効利用が進んでいなかったセルロース系バイオマスを原料として、高固形分濃度で重油や石炭代替燃料として十分な熱量を有し、長期間保存してもスラリー特性を失わず、パイプ輸送が可能な粘度のスラリーを安定に得ることができる。

また、本発明のガス化方法によれば、生のままのバイオマスを用いる場合に比べて直接酸化する際の酸素供給量を減少させることができ、冷却ガス効率を向上させ、さらに得られるガス化生成物中の有効成分である H_2 、 CO 純度を上げることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来有効利用が進んでいなかったセルロース系バイオマスを原料として、重油代替燃料として使用可能な高濃度バイオマス水スラリーとし得る改質バイオマスを提供する。

【解決手段】 酸素／炭素原子比が0.5以上のセルロース系バイオマス、水の存在下、飽和蒸気圧以上の圧力で改質処理して、前記バイオマスの酸素／炭素原子比を0.38以下にする改質工程、改質工程で得られた改質反応物を固形成分と液体成分に分離する分離工程、を有することを特徴とするバイオマスの改質方法、該方法で改質処理されてなる改質バイオマス、前記改質バイオマスを、完全燃焼に必要な酸素の25～40%の酸素量と必要量の水蒸気の存在下、ガス化温度800～1300℃、ガス化圧力0.1～10MPaでガス化処理するガス化方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-332190
受付番号	50201730111
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年11月20日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000004411

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

【氏名又は名称】 日揮株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100064908

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100108578

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所

次頁有

認定・付加情報（続き）

【氏名又は名称】	鈴木 三義
【選任した代理人】	
【識別番号】	100107836
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	西 和哉
【選任した代理人】	
【識別番号】	100108453
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	村山 靖彦

【書類名】 出願人名義変更届

【提出日】 平成15年 4月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2002-332190

【承継人】

【識別番号】 000003687

【氏名又は名称】 東京電力株式会社

【承継人代理人】

【識別番号】 100064908

【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 4,200円

【提出物件の目録】

【物件名】 一部譲渡証書 1

【援用の表示】 特願2002-234987の出願人名義変更届に添付
のものを援用する。

【物件名】 委任状 1

【援用の表示】 特願2002-234987の出願人名義変更届に添付
のものを援用する。

【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-332190
受付番号	50300665569
書類名	出願人名義変更届
担当官	小菅 博 2143
作成日	平成15年 6月 5日

<認定情報・付加情報>

【承継人】

【識別番号】 000003687

【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町1丁目1番3号

【氏名又は名称】 東京電力株式会社

【承継人代理人】 申請人

【識別番号】 100064908

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 志賀 正武

【書類名】 手続補正書
 【提出日】 平成15年 4月22日
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【事件の表示】

【出願番号】 特願2002-332190

【補正をする者】

【識別番号】 000004411

【氏名又は名称】 日揮株式会社

【補正をする者】

【識別番号】 000003687

【氏名又は名称】 東京電力株式会社

【代理人】

【識別番号】 100064908

【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区みなとみらい2-3-1 日揮株式会社内

【氏名】 須山 千秋

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区みなとみらい2-3-1 日揮株式会社内

【氏名】 徳田 慎一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区みなとみらい 2 - 3 - 1 日揮株式会社内

【氏名】 鶴井 雅夫

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県東茨城郡大洗町成田町 2 2 0 5 日揮株式会社技術研究所内

【氏名】 須藤 良考

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県東茨城郡大洗町成田町 2 2 0 5 日揮株式会社技術研究所内

【氏名】 田村 広司

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県東茨城郡大洗町成田町 2 2 0 5 日揮株式会社技術研究所内

【氏名】 片桐 務

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 3 号 東京電力株式会社内

【氏名】 長井 輝雄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 3 号 東京電力株式会社内

【氏名】 小川 仁

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 3 号 東京電力株式会社内

【氏名】 山口 剛史

【その他】 本願発明者のうち、「須藤 良考」氏の氏名をワープロ

操作の変換ミスにより「須藤 良孝」として出願してしまいました。 また、緊急性を要する出願だったために、「長井 輝雄」「小川 仁」「山口剛史」の三名の発明者を脱漏してしまいました。 別途宣誓書を提出いたしますので、上記補正をご認定下さいますようお願い申し上げます。

【提出物件の目録】

【物件名】 宣誓書 1

【援用の表示】 平成15年4月22日提出の特願2002-234987の手續補正書に添付の宣誓書を援用する。

【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-332190
受付番号	50300665571
書類名	手続補正書
担当官	小菅 博 2143
作成日	平成15年 6月 4日

<認定情報・付加情報>

【補正をする者】

【識別番号】	000004411
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町2丁目2番1号
【氏名又は名称】	日揮株式会社

【補正をする者】

【識別番号】	000003687
【住所又は居所】	東京都千代田区内幸町1丁目1番3号
【氏名又は名称】	東京電力株式会社

【代理人】

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004411]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

氏 名 日揮株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003687]

1. 変更年月日	1990年 8月17日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区内幸町1丁目1番3号
氏 名	東京電力株式会社